Ueber
β-Naphtol-3-sulfosäure
und
β-Naphtylamin-3-sulfosäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

WILHELM HANKE

aus Lage i. Lippe

MARBURG a. d. LAHN

1926

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0044

Ueber
β-Naphtol-3-sulfosäure
und
β-Naphtylamin-3-sulfosäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

WILHELM HANKE

aus Lage i. Lippe

MARBURG a. d. LAHN

1926

Von der Philosophischen Fakultät der
Universität Marburg als Dissertation
angenommen am 31. März 1926.
Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G a d a m e r.
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von den sieben möglichen Monosulfosäuren des β-Naphtols sind in der Literatur alle beschrieben, mit Ausnahme der β-Naphtol-3-sulfosäure.

Nicht allein die Unvollständigkeit der Kenntnis der möglichen β-Naphtolmonosulfosäuren liess es wünschenswert erscheinen, auf einem leicht gangbaren Wege ihre Darstellung zu suchen, sondern es konnte auch erwartet werden, dass die mit Hilfe der β-Naphtol-3-sulfosäure herstellbaren Farbstoffe von wissenschaftlichem Interesse sein würden. Weil sich die Farbstoffe aus 2.3.-Naphtolcarbonsäure wesentlich von denjenigen der übrigen β-Naphtolcarbonsäuren unterscheiden, war zu vermuten, dass ähnliche Unterschiede bei der β-Naphtol-3-sulfosäure auftreten würden.

Dass auf den üblichen Wegen der Darstellung von β-Naphtolmonosulfosäuren die gesuchte Säure nicht zu erhalten war, schien insofern klar, als angesichts der Wichtigkeit dieser Säuren als Kupplungskomponenten der Azofarbstoffe, die β-Naphtol-3-sulfosäure sicher dargestellt worden wäre, wenn ihre Bildungsbedingungen von denen der Uebrigen nicht wesentlich abweichen würden.

Es wurde deshalb von vornherein darauf verzichtet, etwa auf dem Wege der Abänderungen der Sulfurierungsbedingungen des β-Naphtols, oder der Entfernung der nicht in der 3 Stellung befindlichen Sulfogruppen von Disulfosäuren des β-Naphtols (z. B. β-Naphtol-3.6-disulfosäure, β-Naphtol-3.7-disulfosäure oder β-Naphtol-3.8-disulfosäure) zum Ziele zu gelangen.

Auch das Behandeln der Disulfosäuren mit einer Sulfogruppe in 3 Stellung mit Natriumamalgam [1]), sowie die electrolytische Reduktion, [2]) die bei verschiedenen Disulfosäuren mit Erfolg angewendet wurde, blieben aus dem genannten Grunde unversucht.

---

[1]) Ber. 26. 3030—3320.
[2]) D. R. P. No. 655724.

Dagegen war zu erwarten, dass sich die β-Naphtol-3-sulfosäure erhalten lassen würde, wenn es gelänge, die bevorzugten Stellungen des β-Naphtols mit solchen Substituenten zu besetzen, die einesteils bei der Sulfurierung die Sulfogruppe in die 3 Stellung dirigieren, andernteils sich nachträglich leicht durch Wasserstoff ersetzen lassen. Als solche Substituenten schienen nach den bisherigen Erfahrungen Halogene am geeignetsten. Lässt man nämlich systematisch 1 [3]) und 2 Mol. Brom [4]) auf β-Naphtol einwirken, so wird 1-Bromnaphtol und 1.6.-Dibromnaphtol erhalten. Bei weiterer Bromierung tritt nun das dritte Brom in die 3 Stellung [5]), woraus gefolgert werden kann, dass die in 1 und 6 Stellung befindlichen Bromatome den gewünschten dirigierenden Einfluss ausüben. Dementsprechend war zu erwarten, dass beim Sulfurieren von 1.6-Dibromnaphtol die Sulfogruppe auch in die 3 Stellung gehen würde.

Obgleich nun Franzen und Stäuble [6]) bei der Reduktion von 1.3.6-Tribromnaphtol mit Natriumamalgam fanden, dass die Bromatome in 1 und 3 Stellung herausgenommen wurden und das 6-ständige erhalten blieb, so kam es nunmehr darauf an, im Falle der 1.6-Dibrom-2-naphtol-3-sulfosäure Bedingungen zu finden, bei denen im Gegensatz dazu die Sulfogruppe in 3 Stellung erhalten blieb, während die Bromatome durch Wasserstoff ersetzt wurden.

In der Tat erhält man bei der Sulfurierung des 1.6-Dibromnaphtols eine wohlcharakterisierte Sulfosäure, der nach der Elementaranalyse die Formel einer Dibromnaphtolmonosulfosäure zukommt.

Der Ersatz des in der 1 Stellung befindlichen Bromatoms durch Wasserstoff musste entsprechend den Versuchen von Franzen und Stäuble leicht mit Zinnchlorür in saurer Lösung zu bewerkstelligen sein. Dementsprechend gelang es auch, die 1.6-Dibromnaphtol-x-sulfosäure in eine Monobromnaphtol-x-sulfosäure überzuführen, der, wenn ein Analogieschluss zu den Reduktionsversuchen mit 1.3.6-Tribromnaphtol [7]) erlaubt ist, die Formel einer Naphtol-6-brom-x-sulfosäure zukommen muss.

Dasselbe Resultat lässt sich erhalten, wenn man die Reduktion unter Verwendung einer Nickelkathode electrolytisch aus-

[4]) Proc. 7. 33. Journ. 103. 353.
[3]) Soc. 35. 789. Journ. 103. 353.
[5]) Journ. 103. 358.
[6]) Journ. 103. 372—373.
[7]) Journ. 103. 362—373.

führt. Benutzt man dagegen eine Quecksilberkathode, so erstreckt sich der reduzierende Einfluss auch auf die Sulfogruppe in der Weise, dass man ein Gemisch von bromfreier β-Naphtolmonosulfosäure und β-Naphtol erhält. Alle Versuche, dadurch eine bessere Ausbeute an bromfreier Sulfosäure zu erhalten, dass man die Temperatur, das Potential, die Stromdichte und die Einwirkungsdauer abänderte, blieben ohne Erfolg.

Ein ähnliches Ergebnis zeitigte die Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam. Auch hier erhält man ein Gemisch von wenig bromfreier β-Naphtolmonosulfosäure und β-Naphtol.

Es war damit der Nachweis erbracht, dass die Reaktion teilweise in der beabsichtigten Richtung verlaufen war. Andererseits hatte aber, wie die Bildung von β-Naphtol beweist, als zweite Reaktion der Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff stattgefunden.

Aus diesen Versuchen konnte aber geschlossen werden, dass die Entfernung der beiden Bromatome, ohne Gefährdung der Sulfogruppe, mit alkalischen Reduktionsmitteln zu erreichen sein dürfte.

In der Tat gelang nun auch der Ersatz beider Bromatome durch Wasserstoff mit Zinkstaub in alkalischer Lösung überraschend gut, ohne dass die Sulfogruppe angegriffen wurde. Es wurde eine bromfreie β-Naphtolmonosulfosäure erhalten, bei der die 3 Stellung der Sulfogruppe nunmehr zu beweisen war.

Der Konstitutionsbeweis kann in verschiedener Weise erbracht werden.

Der Einfachste, der Vergleich der physikalischen Konstanten der erhaltenen Sulfosäure mit den Isomeren war im vorliegenden Falle erst durchführbar, wenn von jeder Säure das gleiche unzersetzt schmelzende Derivat vorlag. In der Literatur finden sich die β-Naphtol-6-sulfosäure [1]) und β-Naphtol-8-sulfosäure [1]) als Naphtolmethyläther-6-(bezw. -8-) -sulfosäurechlorid und β-Naphtolmethyläther-6- (bezw. -8-) -sulfosäureamid. Ausserdem hat Lapworth [2]) die β-Naphtol-1-sulfosäure, β-Naphtol-6-sulfosäure, β-Naphtol-7-sulfosäure und β-Naphtol-8-sulfosäure als Aethyläthersulfosäurechlorid und Aethyläthersulfosäureamid charakterisiert.

Da nun Methylierungen mit Dimethylsulfat wesentlich leichter durchzuführen sind und bessere Ausbeuten liefern, wurden

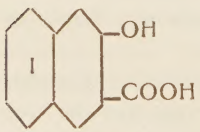
[1]) Proc. chem. Soc. 1889. 73. Ber. 24 Ref. 723.
[2]) Proc. 1895. 49—52. Ber. 29. Ref. 664.

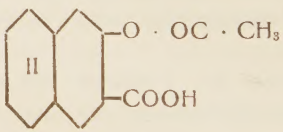
zum Vergleich die Methyläthersulfosäurechloride und Methyläthersulfosäureamide herangezogen. Zu diesem Zwecke war es erforderlich, die nur in technischer Reinheit vorliegenden vier Säuren, nämlich die β-Naphtol-1-sulfosäure, β-Naphtol-4-sulfosäure, β-Naphtol-5-sulfosäure und β-Naphtol-7-sulfosäure, rein darzustellen und in die genannten Derivate überzuführen.

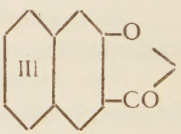
Die Zusammenstellung der gefundenen Schmelzpunkte zeigt, wie aus der Tabelle Seite 16 ersichtlich ist, einen so deutlichen Unterschied, dass die Verschiedenheit der fraglichen Säure von den übrigen und damit die 3 Stellung der Sulfogruppe als sicher betrachtet werden kann.

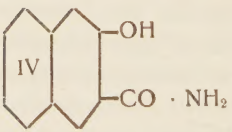
Leichter ausführbar demgegenüber ist die Verschmelzung der Sulfosäure mit Alkali, die zum 2.3.Dioxynaphtalin führen muss. Unter den bekannten Bedingungen wurde in der Tat ein Dioxynaphtalin erhalten, das bei 161—162° schmolz und dessen Mischschmelzpunkt mit 2.3.Dioxynaphtalin keine Depression ergab, so dass hierin ein weiterer Beweis für die 3 Stellung der Sulfogruppe zu erblicken ist.

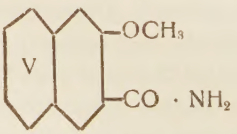
Obgleich nun nach den Beobachtungen Friedländers [1]) bei der Verschmelzung von Naphtolsulfosäuren nie Umlagerungen wahrgenommen worden sind, schien mir, um diesem Einwand zu begegnen, die Synthese der β-Naphtol-3-sulfosäure, bezw. deren Methyläthersulfosäureamid, als endgültiger Beweis erforderlich.

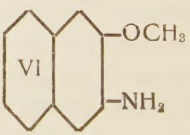


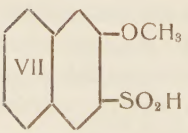


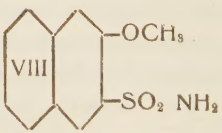










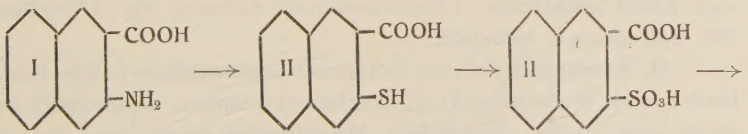


[1]) Proc. 1895. 49—52. Ber. 29. Ref. 664.

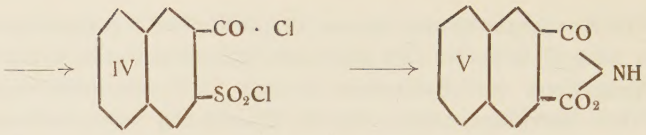
Als Ausgangsmaterial diente die 2-Naphtol-3-carbonsäure I, die sich nach D. R. P. Nr. 295 183 durch Acetylieren und nachträgliche Abspaltung von Essigsäure in das 2.3.Oxynaphtoesäureanhydrid III überführen lässt. Durch Einwirkung von Ammoniak konnte der Anhydridring zum, auch auf andere Weise darstellbaren, 2-Oxy-3-naphtoesäureamid IV aufgespalten werden. Zwecks Abbaues des Säureamids zum Amin VI mit Brom und Alkali musste, um eine Bromierung im Kern zu verhindern, zunächst methyliert werden, was sich mit Dimethylsulfat ohne Schwierigkeiten bewerkstelligen liess. Bei dem nunmehr in Alkali nicht mehr löslichen Körper V musste der Hofmann'sche Abbau in der Weise abgeändert werden, dass in alkoholischer Lösung, nach Zusatz von Natriummethylat, bromiert wurde. Durch nachträgliches Erwärmen erfolgte Bromwasserstoffabspaltung, Umlagerung zum Isocyanat und sofortige Bildung des Urethans, das seinerseits durch Kochen mit erneut zugesetzter Natronlauge zum Amin verseift wurde. Mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion liess sich das 2-Methoxy-3-aminonaphtalin VI glatt in die entsprechende Sulfinsäure VII überführen, für deren direkte Umwandlung in das 2-Methoxy-3-sulfonsäureamid VIII das D. R. P. Nr. 122 567 folgende Reaktion angegeben hat. Leitet man nämlich Chlor in die ammoniakalische Lösung der Sulfinsäure, so zersetzt das Chlor nicht das Ammoniak unter Stickstoffentwicklung und Chlorstickstoffbildung, sondern man erhält das entsprechende Sulfonsäureamid. Das auf diesem Wege gewonnene 2-Naphtol-3-sulfosäureamid war identisch mit dem aus der fraglichen Sulfosäure erhaltenen .

Zwei weitere synthetische Beweise seien hier angeführt, die im Falle der Undurchführbarkeit der oben geschilderten Reaktionsfolge, in Betracht gekommen wären.

I. Kaufmann und Zobel [1]) haben aus 3-Amino-2-naphtoesäure das 2-Naphtoesäure-3-sulfimid gewonnen.

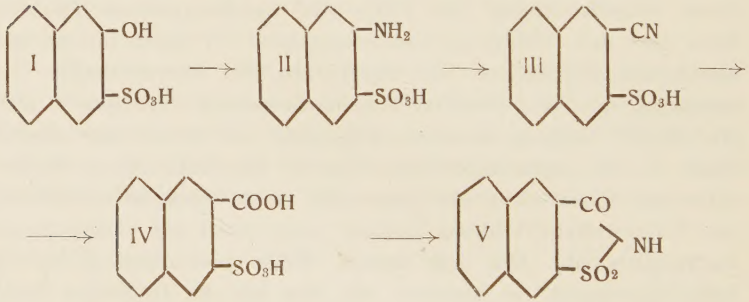


[1]) Ber. 55. 1500—1507.



Sie diazotierten die 3-Amino-2-naphtoesäure I und gelangten durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Natriumsulfid zur 3-Thionaphtol-2-carbonsäure II, die sie durch Oxydation mit Permanganat in die 2-Naphtoe-3-sulfosäure III überführten. Durch Behandeln dieser Säuren mit Phosphorpentachlorid erhielten sie das 2-Naphtoe-3-sulfosäuredichlorid IV, das sie durch Einwirkung von Ammoniak in das 2-Naphtoesäure-3-sulfimid V umwandelten.

Lag nun in der von mir erhaltenen Sulfosäure wirklich die gesuchte vor, so musste man zu demselben 2-Naphtoesäure-3-sulfimid kommen, wenn man im Sinne folgenden Schemas



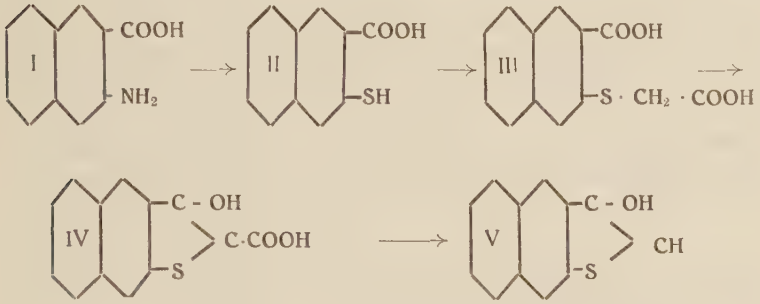
die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe austauscht. Durch Umsatz der diazotierten Naphtylaminsulfosäure mit Kupfercyanür nach Sandmeyer wäre daraus das entsprechende Nitril III zu gewinnen. Seine Verseifung zum Säureamid und darauffolgende Wasserabspaltung zum Imid würde die Orthostellung der beiden Substituenten, der Mischschmelzpunkt mit dem von Kaufmann und Zobel erhaltenen 2-Naphtoesäure-3-sulfimid die 3 Stellung der Sulfogruppe beweisen.

II. Ausgehend von der 2-Amino-3-naphtoesäure haben Friedländer und Woroshzow [1]) 2.3.Naphtoxythiophen dargestellt, das durch eine Reihe eindeutiger Umsetzungen auch von der er-

[1]) Ann. 388. 1—23.

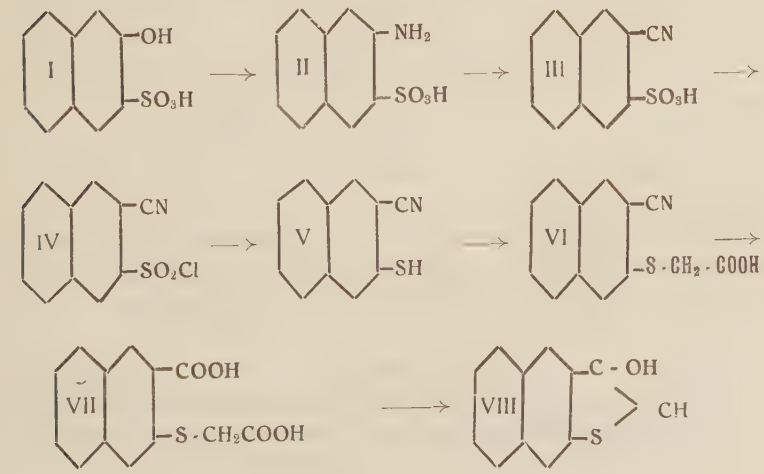
haltenen Naphtolmonosulfosäure erreicht werden muss, wenn die Sulfogruppe wirklich in der 3 Stellung sitzt.

Die genannten Forscher führten die 3-Amino-2-naphoesäure nach folgendem Schema:



durch Diazotieren und Einwirkung von Natriumsulfid auf die Diazoverbindung in die entsprechende Merkaptancarbonsäure II über. Der Umsatz mit Monochloressigsäure führte zur 3-Naphtylthioglycol-2-carbonsäure III, deren Verschmelzung mit Alkali und darauffolgende Decarboxylierung das genannte 2.3.Naphocxythiophen V lieferte.

Derselbe Körper müsste sich darstellen lassen, wenn man folgende Umsetzungen durchführt:



Durch Einwirkung von Ammoniak auf die fragliche β-Naphtolmonosulfosäure I kann, wie im praktischen Teil näher beschrieben ist, die entsprechende Naphtylaminsulfosäure II gewonnen werden, deren Amidogruppe mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion leicht in das Nitril II übergeführt werden kann. In Form des Säurechlorids IV würde dieses durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure in das Merkaptan V übergehen. Umsatz mit Monochloressigsäure zu VI und Verseifung zur 3-Naphtylthioglycol-2-carbonsäure VII würde durch Alkalischmelze und Decarboxylierung ein Naphtooxythiophen ergeben, das mit dem von Friedländer und Woroshzow erhaltenen 2.3.-Naphtooxythyophen identisch sein müsste.

Nachdem somit die 3 Stellung der Sulfogruppe hinreichend bewiesen war, konnte zur näheren Charakterisierung der β-Naphtol-3-sulfosäure geschritten werden.

Zunächst war von Interesse ihre physikalischen und chemischen Konstanten mit denen der bekannten β-Naphtolmonosulfosäuren zu vergleichen, um etwaige gesetzmässige Zusammenhänge zu erkennen. Wie aus der Tabelle Seite 16 hervorgeht, in der die Schmelzpunkte der β-Naphtolmethyläthersulfosäurechloride und β-Naphtolmethyläthersulfosäureamide einander gegenüber gestellt sind, ist hier eine Gesetzmässigkeit nicht ersichtlich. Bezüglich der Löslichkeit der Natriumsalze der β-Naphtol-3-sulfosäure ist kein Unterschied gegenüber den übrigen Säuren festzustellen; sie stimmt, wie aus der Tabelle Seite 14 zu ersehen ist, in ihrer Leichtlöslichkeit mit ihren Isomeren überein. Entgegen dem Fehlen der Fluoreszenz bei den Natriumsalzen der β-Naphtol-1-sulfosäure und β-Naphtol-4-sulfosäure, (Tabelle Seite 15) zeigt das Natriumsalz des in 3 Stellung sulfurierten β-Naphtols blaue Fluoreszenz. In derselben Farbe fluoreszieren die Natriumsalze der β-Naphtol-6-sulfosäure und β-Naphtol-7-sulfosäure, während das Natriumsalz der β-Naphtol-8-sulfosäure blauviolette, der β-Naphtol-5-sulfosäure grünblaue Fluoreszenz zeigt. Auch hier ist keine sichere Gesetzmässigkeit zu erkennen. Vergleicht man das Verhalten der β-Naphtol-3-sulfosäure und ihrer Isomeren gegen Eisenchloridlösung (Tabelle Seite 15), so findet man, dass zwar die Lösungen der Säuren verschieden gefärbt werden, dass aber aus der Farbe derselben keine Gesetzmässigkeit abgeleitet werden kann. Bringt man die β-Naphtol-3-sulfosäure mit diazotierten aro-

matischen Äminen zusammen, so erhält man Azofarbstoffe, die durch Kuppeln in der 1 Stellung der Säure entstehen. Diese zeigen, wie die anderen Farbstoffe dieser Klasse, Verwandtschaft zur Faser.

Vergleicht man die auf Wolle ausgefärbten Farbstoffe aus β-Naphtol-3-sulfosäure mit den entsprechenden Farbstoffen aus β-Naphtol-3.6-disulfosäure mit β-Naphtol-6-sulfosäure, dann findet man, dass der Farbton der Farbstoffe aus β-Naphtol-3-sulfosäure, dem der Farbstoffe aus β-Naphtol-3.6-disulfosäure wesentlich näher steht, als dem der Farbstoffe aus β-Naphtol-6-sulfosäure. Man muss daraus schliessen, dass die Sulfogruppe in 3 Stellung von grösserem Einfluss auf den Farbton ist, als der weitere Eintritt einer Sulfogruppe.

Die auffallende Aehnlichkeit zwischen dem Farbton der Farbstoffe aus β-Naphtol-3-sulfosäure mit den Farbstoffen aus β-Naphtol-3.6-disulfosäure gilt sowohl für die Verbindungen Benzol-1-azo-2-naphtol-3-sulfosäure und Benzol-1-azo-2-naphtol-3.6-disulfosäure, wie auch für die Verbindungen 2.4-Dimethylbenzol-1.1¹-azo-2¹-naphtol-3¹-sulfosäure und 2.4-Dimethylbenzol-1.1¹-azo-2¹. naphtol-3¹.6¹-disulfosäure.

Etwas weniger deutlich, aber immer noch wahrnehmbar, zeigt sich die weitgehende Aehnlichkeit zwischen den Farbstoffen aus β-Naphtol-3-sulfosäure und β-Naphtol-3.6-disulfosäure, im Gegensatz zu denen aus β-Naphtol-6-sulfosäure, in den Verbindungen Benzol-2-carbonsäure-1.1¹-azo-2¹-naphtol-3¹-sulfosäure und Benzol-2-carbonsäure-1.1¹-azo-2¹-naphtol-3¹.6¹-disulfosäure.

Einen noch auffallenderen Unterschied zeigen jedoch die Farbstoffe der β-Naphtol-3-sulfosäure gegenüber den Farbstoffen der β-Naphtol-3.6-disulfosäure und β-Naphtol-6-sulfosäure bezüglich ihres Verhaltens gegen alkalische Reagentien.

Der Farbton der Farbstoffe aus β-Naphtol-3-sulfosäure schlägt bei Behandlung der Färbungen mit Ammoniak, Soda und Calciumhydroxyd stärker um, als der der entsprechenden Farbstoffe aus β-Naphtol-3.6-disulfosäure und β-Naphtol-6-sulfosäure.

Vergleicht man die Farbstoffe, die durch Kuppeln von p-Nitrodiazobenzol mit den theoretisch möglichen und nunmehr auch sämtlich bekannten β-Naphtolmonosulfosäuren entstehen, so ergibt sich dabei, dass die Farbstoffe dieser Gruppe, welche die Sulfogruppe im gleichen Kern tragen wie die Hydroxylgruppe, das

sind die Farbstoffe der β-Naphtol-3-sulfosäure und β-Naphtol-4-sulfosäure, einen tieferen Farbton aufweisen, als diejenigen, welche die Sulfogruppe im anderen Kern haben.

Noch auffallender treten die Unterschiede hervor, wenn man das Verhalten dieser Farbstoffe gegen Alkalien untersucht. Es ist dann zu beobachten, dass der aus β-Naphtol-3-sulfosäure entstehende Farbstoff den stärksten Farbenumschlag erleidet. Der Farbenumschlag nimmt bei den Farbstoffen der anderen Sulfosäuren in dem Masse ab, als sich die Sulfogruppe (im Sinne des Uhrzeigers) von der Hydroxylgruppe entfernt.

β-Naphtylamin-3-sulfosäure.

Wie schon mehrfach erwähnt, kann man aus der β-Naphtol-3-sulfosäure durch Einwirkung von Ammoniak die β-Naphtylamin-3-sulfosäure gewinnen. Die Umsetzung erfolgt am besten in Gegenwart von Ammoniumsulfit, wie im praktischen Teil näher ausgeführt wird. Sie kristallisiert aus viel Wasser, worin sie schwer löslich ist, in farblosen, verfilzten Nadeln. Das durch Neutralisation der Säure mit Normalnatronlauge und Eindampfen erhaltene Natriumsalz kristallisiert in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Sowohl das trockene Salz, als auch die wässrige Lösung zeigen blauviolette Fluoreszenz. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man eine gut kristallisierte, schwerlösliche Diazoverbindung, die mit kupplungsfähigen Phenolen, aromatischen Aminen und deren Substitutionsprodukten Azofarbstoffe liefern.

Vergleicht man nun auch die β-Naphtylamin-3-sulfosäure mit ihren 6 Isomeren, so kann man zu diesem Zweck deren Löslichkeit, Fluoreszenz, Diazoverbindung und Farbstoffe einander gegenüberstellen, wie es in den Tabellen Seite 18 -20 geschehen ist. Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass in chemischer und physikalischer Hinsicht auch der β-Naphtylamin-3-sulfosäure keine grundsätzlich abweichenden Eigenschaften zukommen.

Auffallend aber sind die Unterschiede zwischen den Farbstoffen der β-Naphtylamin-3-sulfosäure und denen ihrer Isomeren.

Vergleicht man die Farbstoffe, die durch Diazotieren sämtlicher β-Naphtylaminmonosulfosäuren [1]) und Kuppeln der so ent-

[1]) Die ß-Naphtylamin-4-sulfosäure stand leider nicht zur Verfügung, weil sie nicht in der für diesen Zweck erforderlichen Reinheit zu beschaffen war.

standenen Diazoverbindungen auf β-Naphtol gewonnen werden, untereinander, so findet man, dass sich keine gesetzmässige Beeinflussung des Farbtones durch die Stellung der Sulfogruppe erkennen lässt. Dagegen nimmt der aus β-Naphtylamin-3-sulfosäure hergestellte Farbstoff, nämlich Naphtalin-3-sulfosäure-2.1[1]-azo-2[1]-naphtol, eine Sonderstellung insofern ein, als er mit Alkalien einen starken Farbenumschlag erleidet, während die Farbstoffe aus den übrigen β-Naphtylaminmonosulfosäuren gegen die gleichen Reagentien fast unempfindlich sind.

Wählt man als Substrat für die Ausfärbungen der Farbstoffe aus den β-Naphtylaminmonosulfosäuren nicht wie vorher Wolle, sondern Acetatseide, ein Gemisch von Diacetyl- und Triacetylcellulose, so erkennt man auch hier, dass sich der Farbton des Farbstoffes aus β-Naphtylamin-3-sulfosäure in auffallender Weise von den entsprechenden Farbstoffen der anderen Naphtylaminmonosulfosäuren unterscheidet.

Charakteristik sämtlicher β-Naphtolmonosulfosäuren.

Säure	Löslichkeit in Wasser freie Säure	Löslichkeit in Wasser Natr. Salz	Kristallform Natr. Salz
β-Naphtol-1-sulfosäure	leicht	leicht	Blättchen
β-Naphtol-3-sulfosäure	leicht	leicht	Nadeln oder Prismen
β-Naphtol-4-sulfosäure	leicht	leicht	Nadeln
β-Naphtol-5-sulfosäure	leicht	leicht	Nadeln
β-Naphtol-6-sulfosäure	leicht	leicht	Nadeln
β-Naphtol-7-sulfosäure	leicht	ziemlich leicht	Nadeln
β-Naphtol-8-sulfosäure	leicht	leicht	Nadeln

Charakteristik sämtlicher β-Naphtolmonosulfosäuren.

Säure	Fluorescenz des Natr. Salzes	Verhalten gegen Eisenchlorid Färbung:	Farbstoff mit p-Nitranilin
β-Naphtol-1-sulfosäure	keine	indigoblau	keiner
β-Naphtol-3-sulfosäure	blau	blau	rot
β-Naphtol-4-sulfosäure	keine	schwach grün	rot
β-Naphtol-5-sulfosäure	grünblau	schwach violett	rot
β-Naphtol-6-sulfosäure	blau	schwach grün	rot
β-Naphtol-7-sulfosäure	blau	dunkelblau	rot
β-Naphtol-8-sulfosäure	blauviolett	blauviolett	rot

Charakteristik sämtlicher β-Naphtolmonosulfosäuren.

Säure	des Sulfochlorids der methylierten Säure		des Sulfamids der methylierten Säure	
	Aussehen	Schmelzpunkt	Aussehen	Schmelzpunkt
β-Naphtol-1-sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Nadeln	*) 137°	farblose Prismen	*) 162
β-Naphtol-3-sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Nadeln	*) 142°	farblose Nadeln	*) 192°
β-Naphtol-4-sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Prismen	*) 109°	farblose, glänzende Schuppen	*) 168°
β-Naphtol-5 sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Nadeln	*) 85°	farblose Prismen	*) 146°
β-Naphtol-6-sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Prismen	93°	farblose Prismen	199°
β-Naphtol-7-sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Prismen	*) 87°	farblose Schuppen	*) 218°
β-Naphtol-8-sulfosäure	farblose bis blass gelbliche Prismen	135°	farblose Schuppen	153°

Die mit einem *) bezeichneten Sulfochloride und Sulfamide wurden neu dargestellt

Charakteristik sämtlicher β-Naphtolmonosulfosäuren.

Säure	Löslichkeit des Farbstoffes mit p-Nitranilin in Wasser	in verdünnter Salzsäure	in verdünnter Natronlauge
β-Naphtol-1-sulfosäure	—	—	—
β-Naphtol-3-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	ziemlich leicht Farbe: rotviolett
β-Naphtol-4-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	ziemlich leicht Farbe: rotviolett
β-Naphtol-5-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	ziemlich leicht Farbe: rotviolett
β-Naphtol-6-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	ziemlich leicht Farbe: rotviolett
β-Naphtol-7-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	ziemlich leicht Farbe: rotviolett
β-Naphtol-8-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	ziemlich leicht Farbe: rotviolett

Charakteristik sämtlicher β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Säure	Löslichkeit in Wasser freie Säure	Löslichkeit in Wasser Natr. Salz	Kristallform freie Säure	Kristallform Na. Salz
β-Naphtylamin-1-sulfosäure	schwer	leicht	Blättchen oder Nadeln	Blättchen
β-Naphtylamin-3-sulfosäure	schwer	ziemlich leicht	Nadeln	glänzende Schuppen, Blättchen
β-Naphtylamin-4-sulfosäure	schwer	leicht	Nadeln oder Blättchen	glänzende Schuppen
β-Naphtylamin-5-sulfosäure	schwer	leicht	Nadeln oder Blättchen	Prismen
β-Naphtylamin-6-sulfosäure	schwer	leicht	Blättchen	Blättchen
β-Naphtylamin-7-sulfosäure	schwer	ziemlich schwer	Nadeln	Nadeln
β-Naphtylamin-8-sulfosäure	schwer	leicht	Nadeln oder Prismen	Blättchen

Charakteristik sämtlicher β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Säure	Fluorescenz des Natr. Salz.	der Diazoverbindung Aussehen	der Diazoverbindung Löslichkeit in Wasser	Farbstoff mit ß-Naphtol
β-Naphtylamin-1-sulfosäure	keine	gelbes Kristallmehl	schwer	rot
β-Naphtylamin-3-sulfosäure	blauviolett	gelbes Kristallmehl	schwer	rot
β-Naphtylamin-4-sulfosäure	violett	gelbe Nadeln	ziemlich schwer	—
β-Naphtylamin-5-sulfosäure	rotblau	grüngelbes Kristallmehl	schwer	rot
β-Naphtylamin-6-sulfosäure	blau	grüngelbes Kristallmehl	ziemlich leicht	rot
β-Naphtylamin-7-sulfosäure	rotviolett	gelbes Kristallmehl	leicht	rot
β-Naphtylamin-8-sulfosäure	blau	grüngelbes Kristallmehl	schwer	rot

Charakteristik sämtlicher β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Säure	Löslichkeit des Farbstoffes mit ß-Naphtol in Wasser	verdünnter Salzsäure	verdünnter Natronlauge
β-Naphtylamin-1-sulfosäure	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rot	kalt schwer, heiß leichter, Farbe: rotviolett	kalt schwer, heiß schwer Farbe: rot
β-Naphtylamin-3-sulfosäure	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rot	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rotviolett	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rot
β-Naphtylamin-4-sulfosäure	Farbstoff konnte nicht hergestellt werden, da mir diese Säure nicht zugänglich war.		
β-Naphtylamin-5-sulfosäure	ziemlich leicht, Farbe: rot	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rotviolett	ziemlich leicht, Farbe: rot
β-Naphtylamin-6-sulfosäure	leicht, Farbe: rot	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rotviolett	ziemlich leicht, Farbe: rot
β-Naphtylamin-7-sulfosäure	ziemlich leicht, Farbe: rot	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rotviolett	ziemlich leicht, Farbe: rot
β-Naphtylamin-8-sulfosäure	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rot	kalt schwer, heiß schwer, Farbe: rotviolett	ziemlich leicht, Farbe: rot

Zur Charakteristik sämtlicher β-Naphtol- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Säure	Die Angaben über die Eigenschaften der Naphtol- und der Naphtylaminsulfosäuren entstammen, soweit sie nicht selbst ermittelt wurden, folgenden Literaturquellen:
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-1-sulfosäure	D. R. P. No. 74688
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-3-sulfosäure	
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-4-sulfosäure	D. R. P. No. 78603
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-5-sulfosäure	D. R. P. No. 29084 D. R. P. No. 64859 Ber. Ref. 24. 658.
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-6-sulfosäure	Ann. 152, 296 D. R. P. No. 22542 D. R. P. No. 27378 D. R. P. No. 29084 Ber. Ref. 664
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-7-sulfosäure	D. R. P. No. 42112 Ber. 20, 2907
β-Naphtol- und β-Naphtylamin-8 sulfosäure	D. R. P. No. 18027, D. R. P. No. 20760, D. R. P. No. 42112. Ber. 29. Ref. 664.

VERSUCHS-TEIL

1.6. Dibrom-2-naphtol-3-monosulfosäure.

100 g 1.6. Dibromnaphtol wurden in 900 g auf 75—80° erwärmtes Schwefelsäuremonohydrat portionsweise eingetragen und das Gemisch solange gerührt, bis eine vollkommen gleichmäßige Flüssigkeit entstanden war, die sich in jedem Verhältnis in Wasser löste. Dauer etwa 15—20 Minuten. Das etwas abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in ein Kilo Eis gegossen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich die Sulfosäure in Form eines flockigen, braunen Niederschlages aus, der sich schnell absetzte. Nach Stehen über Nacht war die Sulfosäure fast vollständig ausgefallen, sie bildete dann einen braunen Brei, der sich in Wasser sehr leicht löste, aber, nach Zusatz von Schwefelsäure, unter Eiskühlung (bis der Säuregehalt etwa 50% betrug) vollständig wieder ausfiel. Die gewonnene Sulfosäure wurde auf der Nutsche möglichst trocken gesaugt, sonst aber nicht weiter getrocknet, sondern gleich auf das Natriumsalz weiter verarbeitet.

1.6. Dibrom-2-naphtol-3-monosulfosaures Natrium.

100 g der gewonnenen Dibromnaphtolmonosulfosäure wurden in ca. 300 ccm Wasser gelöst, 30 ccm Natronlauge (30%) zugefügt und das Gemisch etwa 10 Min. bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Während des Rührens schied sich das gebildete sulfosaure Salz in Form eines breiigen, gelbbraunen Niederschlages aus; nach dem Absetzen wurde er abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und bei 90° getrocknet.

In kaltem Wasser ist das Natriumsalz ziemlich schwer, in kochendem Wasser leicht löslich; beim Erkalten der kochend

heißen Lösung scheidet es sich in Form von gelbbraunen, glänzenden Schuppen wieder aus.

Analyse:

0,2645 g = 12,98 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ = 39,3% Br
0,5130 g = 0,2922 g $BaSo_4$ = 7,8% S
0,6155 g = 0,1002 g Na_2So_4 = 5,5% Na

gefunden:	berechnet: auf $C_{10}H_5O_4Br_2SNa$.
Br 39,3%	39,6%
S 7,8%	7,9%
Na 5,5%	5,7%

Versuch der Entbromung mit Zinnchlorür und Salzsäure.

10 g Dibromnaphtol-3-sulfosaures Kalium wurden mit 15 g Zinnchlorür, gelöst in 200 ccm Wasser und 40 ccm konzentrierter Salzsäure, 10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Dampfbade, dann noch weitere 3 Stunden auf freier Flamme gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich, in Form von Blättchen, ein kristallisierter Körper abgeschieden, der abfiltriert, mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und bei 90° getrocknet wurde.

Analyse:

0,1662 g = 4,60 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNo_3$ = 22,14% Br
0,3335 g = 0,0673 g K_2SO_4 = 9,05% K
0,2680 g = 0,1437 g $BaSo_4$ = 7,36% S

daraus ließen sich berechnen:

78,8% Monobromnaphtolsulfosaures Kalium
18,8% Dibromnaphtolsulfosaures Kalium
2,5% Wasser.

Auf 100%ige Substanz an Monobromnaphtolsulfosaurem Kalium umgerechnet ergibt sich:

gefunden:	berechnet auf: $C_{10}H_6O_4BrSK$
Br 23,5%	23,5%
K 11,5%	11,4%
S 9,3%	9,4%

Es war also nur ein Brom entfernt worden.

Versuch der Entbromung mit Zink und Salzsäure.

10 g Dibromnaphtol-3-sulfosaures Natrium wurden in einer Mischung von

10 g Zinkstaub

50 ccm Aethylalkohol

10 ccm konzentrierter Salzsäure

fünf Stunden auf dem Dampfbade am Rückflußkühler gekocht; hierauf wurde das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten filtriert. Der Filterrückstand wurde zweimal mit Alkohol ausgewaschen, und die vereinigten Flüssigkeiten wurden zwecks Ausfällung des Zinks mit Sodalösung alkalisch gemacht; der Zinkniederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Analyse:

a) 0,2535 g (nach Baubigny aufgeschlossen) verbrauchten:
24,5 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$

b) 0,4765 g (direkt titriert nach Volhard) verbrauchten:
43,3 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$

Auf 1 g Substanz berechnet wurden verbraucht:

nach a) 96,8 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ (für Gesamthalogen)
nach b) 88,8 „ „ „ (für anorgan. gebundenes Halog.)
Differenz: 8,8 „ „ „ (für organ. gebund. Halogen)

Diese 8,8 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ berechnet auf Brom ergeben: 0,064 g Br. für 1 g Substanz, oder in Prozenten ausgedrückt:

6,4% org. geb. Brom,

ferner:

0,3620 g = 0,0690 g $BaSo_4$ = 2,6% S (Gesamtschwefel)
0,5540 g = 0,0 „ „ = 0,0% S (anorg. gebund. Schwefel)

Differenz: **2,6 % S organ. geb. Schwefel.**

Berechnet auf **Mono**bromnaphtolsulfosaures Natrium, $C_{10}H_6O_4BrSNa$ ergeben:

6,4% Brom = 26,0 g $C_{10}H_6O_4BrSNa$
2,6% Schwefel = 26,4 g „

Es wurde also auch hier nur ein Brom herausgenommen.

Versuch der Reduction von 1.6. Dibrom-2-naphtol-3-sulfosaurem Natrium mit Natriumamalgam.

50 g Dibromnaphtolsulfosaures Natrium wurden in der vierfachen Menge Wasser gelöst und mit 450 g 5% igem Natriumamalgam 5 Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die dann vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, das sulfosaure Salz mit Kochsalz ausgesalzen, auf der Nutsche abgesaugt, mit konzentrierter Natriumsulfatlösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, mit Eiswasser nachgewaschen und schließlich bei 60—70° getrocknet.

Analyse:

0,6055 g (nach Baubigny aufgeschlossen) verbrauchten:

13,30 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ = 15,3% Br

Da das Analysenprodukt noch nicht bromfrei war, wurde die gesamte Ausbeute in der sechsfachen Menge Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit der 20fachen Menge 5% igem Natriumamalgam fünf Stunden bei 60° geschüttelt; dann wurde das Reaktionsprodukt wie oben ausgesalzen, ausgewaschen und getrocknet.

Analyse:

0,3757 gr verbrauchten 4,35 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ = 9,3% Br

Auch jetzt war noch nicht das gesamte Brom entfernt, die ganze Ausbeute wurde daher mit Natriumamalgam in gleicher Weise behandelt wie vorher.

Analyse:

0,4202 g verbrauchten: 3,65 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ = 6,9% Br

Da das Reaktionsprodukt immer noch nicht bromfrei war, wurde es wiederum mit Natriumamalgam wie vorher behandelt.

Analyse:

0,2407 g = 0,0 g AgBr (nach Carius aufgeschlossen)

Die Ausbeute an völlig entbromter Sulfosäure betrug nur 1,7 g, bei der Hauptmenge des Ausgangsmaterials war auch die Sulfogruppe abgespalten worden.

Versuch der Entbromung durch Electrolyse mit Nickelkathode.

$^1/_4$ Mol. Dibromnaphtolsulfosaures Natrium wurde in 1000 ccm 10% iger Natronlauge suspendiert und unter Anwendung eines Diaphragmas und einer Nickelkathode bei gewöhnlicher Temperatur electrolysiert. Herausgenommene Proben, nach Aussalzen, Auswaschen bis zum Verschwinden der Halogenreaktion und Trocknen, ergaben an Bromgehalt:

Probe Nr. 1, entnommen nach **17** Amp. Stunden
0,2970 g verbrauchten: 12,00 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$
= **32,3%** Br

Probe Nr. 2, entnommen nach **28** Amp. Stunden
0,3295 g verbrauchten: 11,90 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$
= **28,9%** Br

Probe Nr. 3, entnommen nach **50** Amp. Stunden
0,3218 g verbrauchten: 11,00 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$
= **27,3%** Br

Probe Nr. 4, entnommen nach 100 Amp. Stunden
0,2392 g verbrauchten: 8,10 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$
= **27,1%** Br

Durch die Electrolyse mit Nickelkathode wurde nur 1 Brom herausgenommen, die Reduktionswirkung ist mithin nicht größer als mit Zink oder Zinnchlorür in saurer Lösung.

Versuch der Entbromung durch Electrolyse mit Quecksilberkathode.

50 g Dibromnaphtolsulfosaures Natrium wurden in 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumlauge alkalisch gemacht und unter Benutzung einer Quecksilberkathode und eines Diaphragmas bei einer Temperatur von 55-60° und einer Stromstärke von 80 Ampèrestunden pro Molekül electrolysiert. Nach beendigter Stromzufuhr wurde die erkaltete Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Die so gewonnene, gelbliche Kristallmasse wurde zweimal umkristallisiert, und zwar zuerst aus konzentrierter Salzsäure, dann noch zweimal aus Wasser.

Ausbeute: 1,7 g.

Analyse:

5,6500 mg = 0,00 mg AgBr

5,5850 mg = 1,5030 mg Na_2SO_4

5,3340 mg = 5,0780 mg $BaSo_4$

gefunden:		berechnet auf: $C_{10}H_7SNa$
Br	0,0%	0,0%
Na	9.2%	9,3%
S	13,1%	13,0%

Beim Aufarbeiten der reduzierten Flüssigkeit zeigte sich, daß nicht nur das Brom, sondern auch die Sulfogruppe abgespalten wurde. Das Brom wurde in der Reaktionsflüssigkeit als Bromnatrium, die Sulfogruppe als schweflige Säure bezw. deren Natriumsalz, und Naphtol als solches gefunden, in Gestalt von glänzenden Kristallen, deren Schmelzpunkt 122—123° betrug. Daneben wurde aber auch die obige geringe Menge gänzlich entbromter Naphtolmonosulfosäure gewonnen.

Um nun ein klareres Bild über den Verlauf der Electrolyse zu erhalten, besonders, um festzustellen, ob die Abspaltung der Sulfogruppe mit der Entfernung des Broms gleichzeitig einsetzt, bezw. ob die beiden Reaktionen nach oder nebeneinander verlaufen, habe ich die Electrolyse wiederholt und stufenweise verfolgt, indem ich bei einer für 8 Stunden berechneten Reaktionsdauer den elektrischen Strom in 10 Abschnitten zuführte und von jedem Abschnitt eine entnommene Probe auf schweflige Säure prüfte.

Wie die beim nächsten Versuch zusammengestellte Tabelle zeigt, wurde bei der ersten Probe noch keine schweflige Säure gefunden, jedoch konnte Bromwasserstoff, als Bromnatrium, in reichlicher Menge nachgewiesen werden. Dagegen zeigte bereits die zweite Probe das Vorhandensein von schwefliger Säure, die bei fortschreitender Stromzufuhr an Menge zunahm.

Es ist daraus zu schließen, daß zwar die Abspaltung des Broms, wie auch zu erwarten war, zuerst beginnt, daß aber doch beide Reaktionen nebeneinander verlaufen; daraus wird auch die geringe Ausbeute an entbromter Sulfosäure erklärt.

Entbromung durch Electrolyse mit Quecksilberkathode. Versuch II.

1/8 Mol. Dibromnaphtolsulfosaures Natrium in 400 ccm 10% iger Natronlauge gelöst, wurden unter Verwendung einer Quecksilberkathode und eines Diaphragmas dergestalt electrolysiert, daß dem Reaktionsgemisch langsam innerhalb acht Stunden 50 Ampèrestunden Strom bei einer Temperatur von 45° zugeführt wurden. Von 50 zu 50 Minuten wurde eine Probe von 5 ccm entnommen, der Versuch selbst aber nicht unterbrochen. Die 10 entnommenen Proben wurden in rückwärtiger Reihenfolge qualitativ auf SO_2 geprüft, und es ergab sich folgendes Bild, in dem die Zeichen + und — angeben, ob die Prüfung positiv oder negativ ausfiel.

Probe Nr.	10	mit	49	Ampèrestd.	Strom	= +	SO_2
„ „	9	„	45	„	„	= +	„
„ „	8	„	41	„	„	= +	„
„ „	7	„	37	„	„	= +	„
„ „	6	„	33	„	„	= +	„
„ „	5	„	29	„	„	= +	„
„ „	4	„	25	„	„	= +	„
„ „	3	„	21	„	„	= +	„
„ „	2	„	16	„	„	= +	„
„ „	1	„	12	„	„	= —	„

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun auf ein Drittel des ursprünglichen Volums durch Eindampfen eingeengt, angesäuert, mit Kochsalz ausgesalzen und das Produkt, ein gelblicher Niederschlag, ausgewaschen und getrocknet.

Analyse:

0,2385 g = 6,05 ccm. 1/10 n. $AgNO_3$
= 20,3% Brom organ. gebunden.

Entbromung mit Zinkstaub und Natronlauge.

32 g Dibromnaphtolsulfosaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, 100 ccm 30% ige Natronlauge und 60 g Zinkstaub zugegeben und das Gemisch 3 Stunden auf dem

Dampfbade unter häufigem Schütteln erwärmt. Das anfangs breiartige, dickflüssige Reaktionsgemisch wurde bei zunehmender Einwirkung dünnflüssiger, um schließlich einen gelösten und einen ungelösten Anteil erkennen zu lassen. Nun wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und nach dem Absetzen des Zinkschlammes die klare Flüssigkeit abgegossen; der Zinkschlamm wurde dreimal mit 100 ccm Wasser ausgezogen, die Flüssigkeiten vereinigt und auf 150 bis 180 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Zinkoxyd abfiltriert und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Durch die so entstandene starke Kochsalzlösung wurde die Sulfosäure in Gestalt eines gelblichen Niederschlages ausgesalzen; sie wurde abfiltriert, ausgewaschen und bei 90° getrocknet.

Ausbeute: 29 g (mit NaCl verunreinigt). Hierin wurde durch Kuppeln mit meta-Nitrodiazobenzol der Sulfosäuregehalt ermittelt.

1,230 g verbrauchten: 63,5 ccm $^1/_{20}$ m-Nitrodiazobenzol
= 18,4 g Naphtolsulfosaures Natr.

Theorie wäre aus 32 g Substanz: 19,5 g Naphtolsulfosaures Natrium, mithin 94,5% effektive Ausbeute.

Das mehrmals aus Wasser umkristallisierte Rohprodukt bildet große, spießförmige, farblose Kristalle, die beim Trocknen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bereits einen Teil ihres Kristallwassers abgeben und dann weiß aussehen.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0,2297 g = 0,2162 g $BaSO_4$ = 12,9% S
0,1820 g = 0,3240 g CO_2 = 48,6% C
= 0,0475 g H_2O = 2,8% H

gefunden:		berechnet auf: $C_{10}H_7O_4SNa$
C	48,6%	48,8%
H	2,9%	2,8%
S	12,9%	13,0%

Methylierung von β-Naphtol-3-sulfosaurem Natrium.

12,3 g β-Naphtol-3-sulfosaures Natrium, 2,0 g NaOH gelöst in 25 ccm Wasser, wurden bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung gebracht und unter Rühren tropfenweise 6,3 g Dimethylsulfat zugefügt. Das Rühren geschah so lange, bis eine entnommene Probe nur noch schwach kurkumaalkalisch reagierte. Da diese Probe noch mit diazotiertem p-Nitranilin zum Farbstoff kuppelte, also noch unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen war, wurden weitere 10 ccm 10%ige Natronlauge und 3,1 g Dimethylsulfat in gleicher Weise zugefügt und solange gerührt, bis eine abermalige Probe mit diazotiertem p-Nitranilin keine Farbstoffkupplung mehr hervorrief. Nach mehrstündigem Stehen wurde die ausgeschiedene Methylverbindung abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 10,4 g = 80% der Theorie.

Das aus Wasser umkristallisierte Salz stellt farblose Nadeln dar und kuppelt mit einem Diazokörper nicht zum Farbstoff.

Analyse:

0,2275 g = 0,0627 g Na_2SO_4 = 8,9% Na
0,2410 g = 0,2180 g $BaSo_4$ = 12,7% S
1,1620 g = 0,3012 g CO_2 = 50,7% C
= 0,0500 g H_2O = 3,4% H

gefunden:		berechnet auf: $C_{10}H_6.OCH_3.SO_3Na$
Na	8,9%	8,8%
S	12,7%	12,4%
C	50,7%	50,7%
H	3,4%	3,5%

β-Methoxynaphtalin-3-sulfochlorid.

$C_{10}H_6.OCH_3.SO_2Cl$

26 g β-Methoxynaphtalin-3-sulfosaures Natrium wurden mit 20 g zerriebenem Phosphorpentachlorid im Kolben gemischt und solange unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, bis die Hauptreaktion abgeklungen und der Kolbeninhalt eine ziem-

lich homogene Masse geworden war. An mäßig warmem Ort wurde noch eine Stunde lang stehen gelassen, dann das Phosphoroxychlorid soweit als möglich im Vacuum abdestilliert, und das im Kolben verbleibende Sulfochlorid mit Wasser vom noch anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit. Das so gewonnene rohe Sulfochlorid wurde in 150 ccm Chloroform gelöst und die Lösung durch Schütteln mit entwässertem Glaubersalz vom Wasser befreit und filtriert. Nunmehr wurde der größte Teil des Chloroforms abdestilliert und der Rest zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach 24-stündigem Stehen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und nochmals aus Chloroform umkristallisiert. β-Methoxynaphtalin-3-sulfochlorid stellt farblose bis blass gelbliche Prismen dar, die sich in Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther sehr schwer, in Wasser garnicht lösen.

Schmelzpunkt 142°.

Analyse:

0,2483 g = 0,4670 g CO_2 = 51,3% C
= 0,0793 g H_2O = 3,5% H
5,793 mg = 3,237 mg AgCl = 13,8% Cl

gefunden:		berechnet auf: $C_{10}H_6.OCH_3.SO_2Cl$
C	51,3%	51,5%
H	3,5%	3,5%
Cl	13,8%	13,9%

β-Methoxynaphtalin-3-sulfamid.

$C_{10}H_6.OCH_3.SO_2NH_2$

20 g β-Methoxynaphtalin-3-sulfochlorid wurden eine Stunde lang auf dem Dampfbade mit 60 ccm 20%igem Ammoniak erwärmt; dann wurde soviel 10%ige Natronlauge zugegeben, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser wurde das Amid, als weißer Niederschlag, mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, dann wieder in verdünnter Natronlauge gelöst und ein zweites Mal mit Salzsäure gefällt, abgesaugt, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so gewonnene Sulfamid wurde aus Alkohol umkristallisiert und stellte dann farblose Nadeln dar.

Schmelzpunkt 192°.

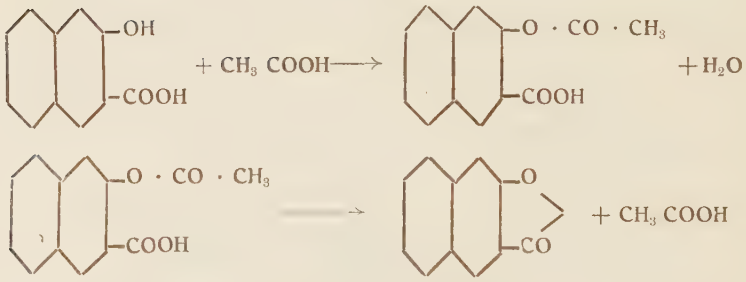
Analyse:

4,272 mg = 0,217 ccm 22° 758 mm = 5,9% N
4,102 mg = 8,32 mg CO_2 = 55,3% C
= 1,68 mg H_2O = 4,6% H

gefunden:	berechnet auf $C_{10}H_6.OCH_3.SO_2NH_2$
C 55,3%	55,7%
H 4,6%	4,6%
N 5,9%	5,9%

Synthese
des β-Methoxynaphtalin-3-sulfamids aus der 2.3.Oxynaphtoesäure.

2.3.Oxynaphtoesäureanhydrid
$C_{11}H_6O_2$



564 g 2.3.Oxynaphtoesäure wurden mit 400 g Essigsäureanhydrid über freier Flamme am Rückflußkühler solange gekocht, bis vollständige Lösung erreicht war. Die entstandene Acetylverbindung der 2.3.Oxynaphtoesäure wurde unter vermindertem Druck im Oelbade solange der Destillation unterworfen, bis nichts mehr überging. Das Reaktionsgemisch wurde dann langsam auf 210—220° gebracht und bei dieser Temperatur 2—3 Stunden belassen, um die Essigsäure so weit als möglich zu entfernen. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht fand sich im Kolben eine braune, glasartige Masse, die sich leicht pulvern ließ und im Wesentlichen aus 2.3.Oxynaphtoesäureanhydrid bestand. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet.

Ausbeute: 490 g = 96% der Theorie.

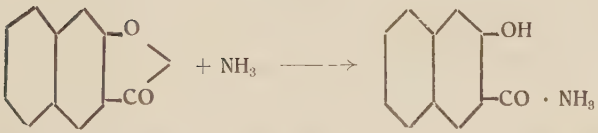
Analyse:

0,2079 g = 0,5793 g CO_2 = 76,0% C
= 0,0683 g H_2O = 3,7% H

gefunden:	berechnet für: $C_{11} H_6 O_2$
C 76,0%	77,6%
H 3,7%	3,5%

2.3.Oxynaphtoesäureamid.

$C_{10} H_6 \begin{cases} OH \\ CO \cdot NH_2 \end{cases}$



450 g 2.3.Oxynaphtoesäureanhydrid wurden portionsweise in die zehnfache Menge 20% igen alkoholischen Ammoniaks eingetragen und einige Tage unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Dann wurde das Ganze auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge zur Lösung gebracht und vom Ungelösten abfiltriert; dann wurde das Filtrat unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis es nicht mehr alkalisch reagierte und mit Ammoniak eben wieder alkalisch gemacht. Der sich nun ausscheidende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

2.3.Oxynaphtoesäureamid stellt ein blassgelbes, kristallinisches Pulver dar, löslich in Alkohol.

Schmelzpunkt: 208—209°.

Ausbeute: 1150 g feuchte Paste mit 278 g Trockengehalt.

Analyse:

0,1728 g = 11,05 ccm 24° 748 mm = 7,1% N
0,1405 g = 0,3587 g CO_2 = 69,9% C
= 0,0598 g H_2O = 4,8% H

gefunden:	berechnet für: $C_{11} H_9 O_2 N$.
C 69,9%	70,6%
H 4,8%	4,8%
N 7,1%	7,5%

2.3.Methoxynaphtoesäureamid.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OCH_3 \\ CO \cdot NH_2 \end{cases}$$

Eine Lösung von 187 g 2.3.Oxynaphtoesäureamid in Normal-Natronlauge wurde auf 5—10° abgekühlt und mit 126 g Dimethylsulfat langsam und portionsweise versetzt. Nach vier Stunden häufigen Rührens wurden weitere 250 ccm Natronlauge und 40 g Dimethylsulfat zugesetzt, häufig umgerührt und nach Stehen über Nacht etwa noch vorhandenes Dimethylsulfat durch Natronlauge entfernt. Dann wurde der entstandene gelbliche Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das an der Luft, ohne Anwendung von Wärme getrocknete Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert.

2.3.Methoxynaphoesäureamid stellt farblose Kristalle dar, vom Schmelzpunkt 172—173°.

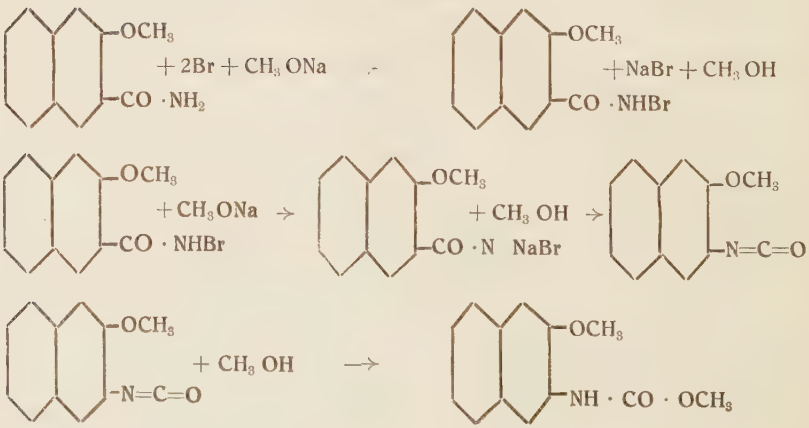
Analyse:

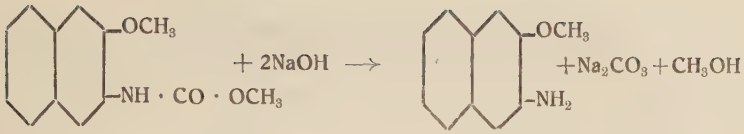
0,1792 g	= 10,9 ccm	24° 753 mm	= 6,8% N
0,1490 g	= 0,3878 g	CO_2	= 71,1% C
	= 0,0737 g	H_2O	= 5,5% H

gefunden:	berechnet für: $C_{12}H_{11}O_2N$
C 71,1%	71,6%
H 5,5%	5,5%
N 6,8%	6,9%

2.Methoxynaphtalin-3-amid.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OCH_3 \\ NH_2 \end{cases}$$





20 g 2.3.Methoxynaphtoesäureamid wurden durch gelindes Erwärmen in 100 g Methylalkohol gelöst, und der Flüssigkeit nach dem Erkalten eine Lösung von 6,4 g metalischem Natrium in 115 g Methylalkohol zugefügt; dazu wurden unter Rühren tropfenweise 16 g Brom zufließen gelassen. Nachdem alles Brom eingetragen war, wurde zur Beendigung der Reaktion noch eine halbe Stunde auf dem Dampfbade erwärmt. Dann wurden zur Verseifung des gebildeten Urethans 100 ccm 30% ige Natronlauge zugesetzt und zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht; hierauf wurde der Alkohol auf dem Dampfbade verjagt und das verbleibende Reaktionsgemisch noch weitere zwei Stunden auf dem Dampfbade erhitzt.

Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, abermals eine Stunde auf dem Dampfbade erhitzt und dann filtriert; aus dem erkalteten Filtrat wurde mit Sodalösung das 2-Methoxynaphtalin-3-amid ausgefällt, abgesaugt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; weiße grossblättrige Kristalle.

Ausbeute: 3,0 g.

Analyse:

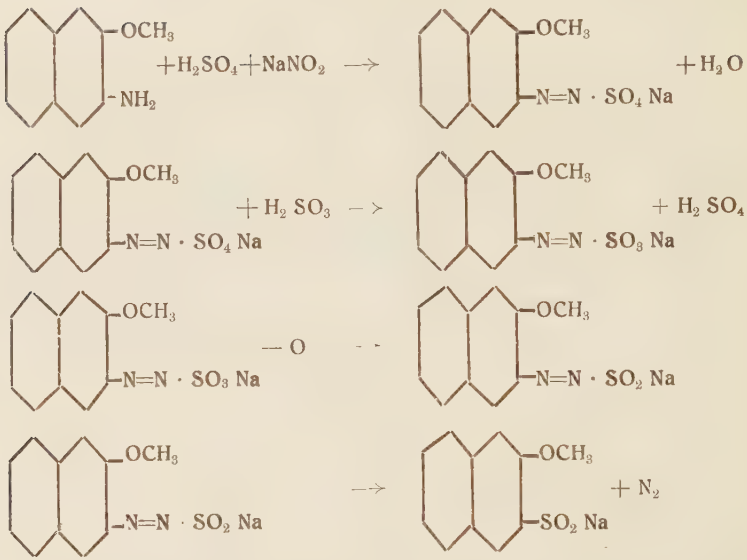
4,053 mg = 2,38 mg H_2O = 6,5% H
= 11,14 mg CO_2 = 75,0% C
5,170 mg = 0,372 ccm 24° 750 mm = 8,1% N

gefunden:		berechnet für: $C_{11}H_{11}ON$
C	75,0%	76,3%
H	6,5%	6,4%
N	8,1%	8,0%

Der gefundene Wert für Kohlenstoff weicht zwar von der Theorie etwas ab, doch lassen die erhaltenen Werte für Stickstoff und Wasserstoff keinen Zweifel an dem tatsächlichen Vorliegen dieses Körpers.

2.Methoxynaphtalin-3-sulfinsäure.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OCH_3 \\ SO_2Na \end{cases}$$



4 g 2.Methoxynaphtalin-3-amid wurden unter Erwärmen in 75 ccm doppelt normal Schwefelsäure gelöst, die Lösung filtriert und schnell abgekühlt; diese Lösung wurde bei 0 –5° mit $^1/_1$ n.Nitritlösung diazotiert, bis Jodkaliumstärkepapier durch Tüpfeln eben gebläut wurde, dann wurde das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung schnell filtriert und das Filtrat mittels Tropftrichters in eine nicht gekühlte, gesättigte Lösung von schwefliger Säure in 200 ccm Wasser, welche mit 5 g Naturkupfer C versetzt war, unter gutem Rühren einfließen gelassen. Während der Reaktion wurde ein flotter Strom gasförmiger schwefliger Säure eingeleitet. Nach dem Eintragen der Diazolösung wurde noch eine halbe Stunde zur Beendigung der Reaktion gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert. Der Filterrückstand enthielt die Hauptmenge der Sulfinsäure, sie ließ sich daraus leicht durch Schütteln mit kalter Sodalösung ausziehen, und konnte durch Ausfällen mit Salzsäure gewonnen werden. Dem Filtrat wurde noch eine kleine Menge in Lösung befindlicher Sulfinsäure durch Ausschütteln mit Aether entzogen.

Die vereinigten Säuren wurden über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur im Vacum getrocknet. Aus Alkohol

umkristallisiert, stellt die 2. Methoxynaphtalin-3-sulfinsäure, bezw. deren Natriumsalz, kleine, farblose Kristalle dar.

Analyse:

0,1434 g = 0,2827 g CO_2 = 53,8% C
= 0,0487 g H_2O = 3,8% H
0,2615 g = 0,2472 g $BaSO_4$ = 13,0% S

gefunden:		berechnet für: $C_{11} H_9 O_3 SNa$
C	53,8%	54,1%
H	3,8%	3,7%
S	13,0%	13,1%

2-Methoxynaphtalin-3-sulfamid.

5 g 2-Methoxynaphtalin-3-sulfinsaures Natrium wurden in 10 ccm 25% igem wässerigen Ammoniak gelöst. In diese Lösung wurde, nach Zusatz von 10 ccm Aethylalkohol, bei einer Temperatur von 35—40° Chlorgas so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit nur noch schwach ammoniakalisch war. Nach dem Eindampfen zur Trockne liess sich das 2-Methoxynaphtalin-3-sulfamid aus dem Rückstand mit Alkohol ausziehen und bildete nach nochmaligem Umkristallisieren farblose prismatische Kristalle.

Schmelzpunkt: 192°.

Analyse:

0,2218 g = 11,28 ccm 20° 760 mm 5,8% N

gefunden:		berechnet für $C_{11} H_{11} O_3 SN$
N	5,8%	5,9%

Konstitutionsnachweis durch Überführen der neuen Sulfosäure in 2.3. Dioxynaphtalin in der Natronschmelze.

100 g reines Natriumhydroxyd wurden mit 3 ccm Wasser in einem geräumigen Kupfertiegel geschmolzen und die Temperatur langsam auf 290—300° gesteigert. In die Schmelze wurden nach und nach 15 g des Natriumsalzes der neuen Sulfosäure eingetragen. Die Temperatur wurde weiter auf 320—325° gebracht und so lange darauf gehalten, bis die Schmelzmasse dünnflüssig geworden war; hierauf wurde sie auf ein flaches Blech gegossen. Sie ließ sich nach einigem Stehen leicht ablösen und zerkleinern. Die halb erkaltete Masse wurde in 200 ccm Wasser gelöst, die

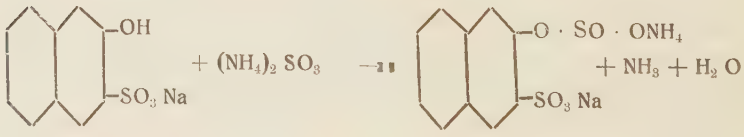
Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat entwässert, der Aether abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gekocht und sofort filtriert. Der sich beim Erkalten ausscheidende Kristallbrei wurde abgesaugt, bei gelinder Wärme getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt der fast farblosen Kristalle: 161—162°.

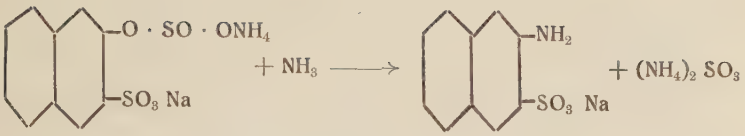
Reines 2.3.Dioxynaphalin vom Schmelzpunkt 162° wurde zu gleichen Teilen mit dem auf die geschilderte Weise erhaltenen Körper gemischt. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag bei 161,5—162,5°. Beide Körper waren also identisch.

β-Naphtylamin-3-sulfosaures Natrium. Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck.

4,0 g β-Naphtol-3-sulfosaures Natrium wurden mit 40 ccm 25%igem wässerigem Ammoniak zur Lösung gebracht, diese in ein Einschmelzrohr gegeben und die Mischung 8 Stunden im Schießofen auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit bestand der Rohrinhalt aus einer klaren, braunen Flüssigkeit; diese wurde auf etwa vorhandene Amidoverbindung in der Weise geprüft, daß sie, nachdem sie auf dem Dampfbade vom Ammoniak befreit war, mit Salzsäure angesäuert und mit $^1/_1$ n-Natriumnitritlösung eiskalt diazotiert wurde. Diese Diazolösung, welche keine Abscheidung einer Diazoverbindung erkennen ließ, wurde in eine sodaalkalische R-Salzlösung (2-Naphtol-3,6.-disulfosaures Natrium) gegossen. Es entstand eine rote Farbstofflösung, deren Stärke im Verhältnis zum angewandten Ausgangsmaterial gering war. Es war aber damit bewiesen, dass eine geringe Menge Amidoverbindung vorlag. Weitere Prüfungen wurden nicht vorgenommen.

β-Naphtylamin-3-sulfosaures Natrium. Darstellung über den Schwefligsäureester.





2,46 g β-Naphtol-3-sulfosaures Natrium, 2,32 g kristallisiertes Ammoniumsulfit, 5,00 ccm Wasser wurden in einer Reibschale innig verrieben und mit 10 ccm 25%igem wässerigem Ammoniak versetzt; hierdurch erfolgt eine klare Lösung des Gemisches. Die Lösung wurde in einem starkwandigen Einschmelzrohr im Schießofen langsam auf 200—210° erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der Rohrinhalt bestand nach dieser Zeit aus einer hellbraunen Flüssigkeit, in der sich eine nicht unerhebliche Menge eines kristallisierten Körpers ausgeschieden hatte. Diese Kristalle wurden abfiltriert und zwischen Filtrierpapier getrocknet; sie waren in Aether unlöslich, lösten sich aber etwas in kaltem, leichter in heißem Wasser, aus dem sie sich beim Abkühlen der Lösung in Eiswasser in Form von glänzenden weißen Blättchen wieder abschieden. Zwecks Feststellung des Vorliegens einer Naphtylaminverbindung wurde eine Probe mit $^1/_1$ n.Natriumnitritlösung unter Zusatz von Salzsäure in üblicher Weise diazotiert und die Diazoverbindung, die sich in Form eines gelben Kristallmehles ausgeschieden hatte, mit einer Sulfosäure, (β-naphtol-3.6-disulfosaurem Natrium) sodaalkalisch gekuppelt. Es bildete sich ein roter, blaustichiger Farbstoff, wodurch die Anwesenheit einer Amidoverbindung als bewiesen erachtet wurde.

Die Diazoverbindung ist ein ziemlich beständiger Körper, der sich ohne Zersetzung in mäßig warmem Wasser löst und beim Abkühlen der Lösung unverändert wieder ausfällt; erst beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzt sie sich und geht, wie auch die Diazoverbindungen der anderen Naphtylaminsulfosäuren, in die 2.3.Naphtolsulfosäure über.

Die Mutterlauge bezw. das Filtrat wurde auf dem Dampfbad vom größten Teil des Ammoniaks befreit, mit etwas Wasser verdünnt und dann mit Salzsäure angesäuert; dadurch wurde eine weitere Menge der Naphtylaminsulfosäure gewonnen, in Form eines äußerst feinen, flockigen Niederschlages, der abfiltriert und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet wurde.

In viel heissem Wasser gelöst, schied sich die reine β-Naphtylamin-3-sulfosäure in Form farbloser, bis blass gelblicher, verfilzter Nadeln aus.

β-Naphtylamin-3-sulfosäure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas leichter in der Wärme, nicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Petrolaether.

Analyse:

0,1601 g = 0,3134 g CO_2 = 53,4% C
= 0,0586 g H_2O = 4,1% H
0,1702 g = 9,00 ccm 17° 748 mm = 6,1% N

gefunden:	berechnet für: $C_{10}H_9O_3SN$
C 53,4%	53,8%
H 4,1%	4,0%
N 6,1%	6,3%

β-Naphtylamin-3-sulfosaures Natrium.

10 g β-Naphtylamin-3-sulfosäure wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und dem Gemisch bis zur Neutralisation 1/1 n.Natronlauge zugesetzt; dann wurde zur Kristallisation eingedampft. Das Natriumsalz kristallisiert in schönen, farblosen, glänzenden Schuppen oder Blättchen und zeigt eine schwache, blauviolette Fluoreszenz, die in einer verdünnten, wässrigen Lösung noch deutlicher sichtbar wird.

Analyse:

0,1575 g = 7,65 ccm 20° 762 mm = 5,6% N
0,1655 g = 0,2971 g CO_2 = 49,0% C
= 0,0525 g H_2O = 3,6% H

gefunden:	berechnet für $C_{10}H_8O_3SNNa$
C 49,0%	49,0%
H 3,6%	3,7%
N 5,6%	5,7%

Reduction der β-Naphtol-3-sulfosäure mit Zinnchlorür.

6,0 g β-Naphtol-3-sulfosäures Natrium, 15,0 g Zinnchlorür, 200,0 ccm Wasser, 30,0 ccm konzentrierte Salzsäure wurden sechs Stunden auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erhitzt, dann

weitere 2 Stunden auf freier Flamme. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit zwei Liter Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wurde nach Verkochen des Schwefelwasserstoffs auf 500 ccm eingedampft. In 25 ccm dieser Lösung wurde der organisch gebundene Schwefel ermittelt.

25 ccm ergaben 0,2818 g $BaSO_4$ = 5,95 Naphtolsulfosaures Natr. in der ganzen Menge.

Es wurde also die angewandte Menge Naphtolsulfosäure unverändert wiedergefunden.

Reduction der β-Naphtol-3-sulfosäure mit Zinkstaub und Natronlauge.

5,0 g β-Naphtol-3-sulfosaures Natrium, 10,0 ccm Wasser, 16,0 ccm 30% ige Natronlauge, 10,0 g Zinkstaub wurden 8 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Absetzen des Zinkschlamms abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lösung wurde wiederum der organisch gebundene Schwefel bestimmt.

25 ccm ergaben: 0,2320 g $BaSO_4$ = 4,9 g Naphtolsulfosaures Natron auf die ganze Menge berechnet.

Auch hier wurde die angewandte Menge Sulfosäure unverändert wiedergefunden.

Reduction der β-Naphtol-3-sulfosäure mit Natriumamalgam.

3,6285 g β-Naphtol-3-sulfosaures Natrium wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht; davon wurden 50 ccm mit 30 g 5% igem Natriumamalgam fünf Stunden auf dem Dampfbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, dieses mit Wasser dreimal ausgewaschen und die vereinigten Flüssigkeiten auf 250 ccm aufgefüllt; davon wurden 50 ccm in 25 ccm, angesäuerte, $^1/_{10}$ n.Jodlösung gegeben und das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$ n.Thiosulfatlösung titriert.

Verbraucht wurden: 8,5 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung. Entsprechend 72,0% Naphtolsulfosaures Natrium.

Durch dieses Reduktionsverfahren wurde aus 72% der angewandten Substanz die Sulfogruppe abgespalten.

β-Methoxynaphtalin-1-sulfochlorid.

24,6 g β-Naphtol-1-sulfosaures Natrium wurden in 100,0 ccm Wasser und 15,0 ccm 30%iger Natronlauge zur Lösung gebracht, 12,6 g Dimethylsulfat tropfenweise unter beständigem Rühren innerhalb zweier Stunden zugefügt, und weitere zwei Stunden gerührt. Da nun eine herausgenommene Probe mit diazotiertem p-Nitranilin noch eine Farbstoffkupplung hervorrief, wurden weitere 5 g Dimethylsulfat und 6 ccm 30%ige Natronlauge zugesetzt, bis nach längerem Rühren und mehrstündigem Stehen mit diazotiertem p-Nitranilin keine Farbstoffkupplung mehr stattfand, und damit die Methylierung beendigt war. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die Methylverbindung abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

26 g dieses Methoxynaphtalinsulfosauren Natriums wurden mit 20 g Phosphorpentachlorid innig gemischt und nach Beendigung der Hauptreaktion noch eine Stunde an einem mäßig warmen Ort stehen gelassen. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegeben. Das nach einigen Stunden kristallinisch erstarrte Sulfochlorid wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet. Es wurde aus Chloroform umkristallisiert und bildet grosse, spiessförmige Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137° lag.

Analyse:

3,970 mg = 1,28 mg H_2O = 3,6% H
= 7,51 mg CO_2 = 51,6% C
6,060 mg = 3,44 mg AgCl = 14,0% Cl

gefunden:		berechnet auf: $C_{11}H_9O_3SCl$
C	51,6%	51,6%
H	3,6%	3,5%
Cl	14,0%	13,9%

β-Methoxynaphtalin-1-sulfamid.

10 g β-Methoxynaphtalin-1-sulfochlorid wurden mit 30 ccm 20%igem wässrigen Ammoniak eine Stunde lang auf dem Dampfbade erwärmt, dann bis zur vollständigen Lösung Natronlauge zugefügt. Nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefällte Amid wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, ein zweites Mal in verdünnter Natronlauge gelöst, wiederum mit Salzsäure gefällt, abgesaugt, ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Dieses Sulfamid wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet farblose Prismen.

Schmelzpunkt: 161—162°.

Analyse:

0,3596 g = 18,80 ccm 20° 736 mm = 5,8% N
0,2618 g = 0,5313 g CO_2 = 55,4% C
= 0,1125 g H_2O = 4,7% H

gefunden:	berechnet auf: $C_{11} H_{11} O_3 SN$
C 55,4%	55,7%
H 4,7%	4,6%
N 5,8%	5,9%

β-Methoxynaphtalin-4-sulfochlorid.

Darstellung entsprechend dem β-Methoxynaphtalin-1-sulfochlorid.

Es bildet farblose, bis blaß gelbliche Prismen.

Schmelzpunkt: 109°.

Analyse:

6,105 mg = 3,41 mg AgCl = 13,8% Cl
4,120 mg = 7,73 mg CO_2 = 51,2% C
= 1,33 mg H_2O = 3,6% H

gefunden:	berechnet für $C_{11} H_9 O_3 SCl$
C 51,2%	51,5%
H 3,6%	3,5%
Cl 13,8%	13,9%

β-Methoxynaphtalin-4-sulfamid.

Darstellung entsprechend dem β-Methoxynaphtalin-1-sulfamid. — Es bildet farblose glänzende Blättchen.

Schmelzpunkt: 168°.

Analyse:

3,121 mg = 0,164 ccm 24° 755 mm = 6,0% N
3,745 mg = 8,25 mg CO_2 = 55,4% C
= 1.59 mg H_2O = 4,7% H

gefunden:	berechnet für: $C_{11}H_{11}O_3SN$
C 55,4%	55,7%
H 4,7%	4,6%
N 6,0%	5,9%

β-Methoxynaphtalin-5-sulfochlorid.

Darstellung entsprechend dem β-Methoxynaphtalin-1-sulfochlorid.

Es bildet farblose bis blaß gelbliche Nadeln.

Schmelzpunkt: 85°.

Analyse:

3,670 mg = 6,85 mg CO_2 = 50,9% C
= 1,18 mg H_2O = 3,5% H
5,135 mg = 2,90 mg AgCl = 14,0% Cl

gefunden:	berechnet für: $C_{11}H_9O_3SCl$
C 50,9%	51,6%
H 3,5%	3,5%
Cl 14,0%	13,9%

β-Methoxynaphtalin-5-sulfamid.

Darstellung entsprechend dem β-Methoxynaphtalin-1-sulfamid. Es bildet farblose Schuppen oder Blättchen.

Schmelzpunkt: 146°.

Analyse:

4,300 mg = 0,225 cm 24° 736 mm = 5,8% N

gefunden:	berechnet für: $C_{11}H_{11}O_3SN$
N 5,8%	5,9%

β-Methoxynaphtalin-7-sulfochlorid.

Darstellung entsprechend dem β-Methoxynaphtalin-1-sulfochlorid.

Es bildet farblose bis blaß gelbliche Kristalle.
Schmelzpunkt: 87°.

Analyse:

3,770 mg = 1,27 mg H_2O = 3,7% H
= 7,15 mg CO_2 = 51,7% C
6,020 mg = 3,41 mg AgCl = 14,0% Cl

gefunden:	berechnet für: $C_{11} H_9 O_3 SCl$
C 51,7%	51,6%
H 3,7%	3,5%
N 14,0%	13,9%

β-Methoxynaphtalin-7-sulfamid.

Darstellung entsprechend dem β-Methoxynaphtalin-1-sulfamid.

Es bildet farblose Schuppen oder Blättchen.
Schmelzpunkt: 218°.

Analyse:

0,1980 g = 10,20 ccm 20° 759 mm = 5,9% N
0,3050 g = 0,6218 g CO_2 = 55,6% C
= 0,1280 g H_2O = 4,7% H

gefunden:	berechnet für: $C_{11} H_{11} O_3 SN$
C 55,6%	55,7%
H 4,7%	4,6%
N 5,9%	5,9%

Farbstoffkupplung der Naphtolsulfosäuren.

Lösung I. 2,60 g (wenig mehr als $^1/_{100}$ Mol.) Naphtolsulfosaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 60 ccm doppelt normal Sodalösung und 150 ccm gesättigte Kochsalzlösung gegeben.

Lösung II. 1,38 g ($^1/_{100}$ Mol.) p-Nitranilin wurden in 40ccm doppelt normal Salzsäure und 150 ccm Wasser gelöst und diese Lösung unter Zugabe von 10 ccm $^1/_1$ n.Natriumnitritlösung bei einer Temperatur von 0—5° diazotiert. Die so gewonnene Diazolösung wurde unter flottem Rühren in die Lösung I einfliessen gelassen und das Rühren solange fortgesetzt, bis die Farbstoffkupplung beendigt war. Das Ende der Reaktion wurde durch

Tüpfeln im Auslauf auf Filtrierpapier mit H-Säure (1-Amido-8-naphtol-3.6-disulfosäure) ermittelt. (Das Tüpfeln im Auslauf wurde in der Weise vorgenommen, dass auf ein Stück Filtrierpapier mittels eines Glasstabes einige Tropfen sodaalkalischer H-Säurelösung, in Form eines Striches, gebracht wurden; parallel zu diesem Strich wurden in gleicher Weise einige Tropfen der Reaktionsflüssigkeit verstrichen. An der Berührungsstelle der Ausläufe beider Striche tritt keine Farbstoffbildung ein, sobald die Diazolösung restlos mit der Sulfosäure gekuppelt ist.)

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun auf 50—60° erwärmt, wodurch der entstandene Farbstoff kristallinisch wird. Nach dem Absetzen wurde der Farbstoff auf der Nutsche abgesaugt, mit Kochsalzlösung mehrmals ausgewaschen und schliesslich bei Wasserbadtemperatur von 90—95° getrocknet.

Für die Kupplung in alkalischer Lösung hat sich erfahrungsgemäss Soda als Alkali am zweckmässigsten erwiesen. Alle von mir ausgeführten Farbstoffkupplungen erfolgten sodaalkalisch einheitlich in der gleichen Weise. Mit gleichem Erfolg konnten die Naphtolsulfosäuren aber auch in essigsaurer Lösung, der noch etwas essigsaures Natrium, zur Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure, zugesetzt wird, mit einer Diazolösung gekuppelt werden. Bei beiden Methoden wurde stets ein geringer Ueberschuss an Sulfosäure angewandt, weil er auf den Farbstoff ohne Einfluss ist und leicht beim Auswaschen entfernt wird, während überschüssige Diazolösung ihn missfarbig machen würde. Mit dem Zusatz von Kochsalz wurde eine flockige Abscheidung des Farbstoffes erzielt, die das Filtrieren und Auswaschen wesentlich erleichtert.

Farbstoffkupplung der Naphtylaminsulfosäuren.

Lösung I. 2,45 g ($^1/_{100}$ Mol.) Naphtylaminsulfosaures Natrium wurden mit 5 ccm Normal Natronlauge und 150 ccm Wasser zur Lösung gebracht, dieselbe mit 50 ccm doppelt normal Salzsäure angesäuert und mit 10 ccm normal Natriumnitritlösung bei einer Temperatur von 0—5° diazotiert, wobei sich die Diazoverbindung meistens als gelbes Kristallmehl abschied.

Lösung II. 1,60 g (wenig mehr als $^1/_{100}$ Mol.) β-Naphtol wurden mit 1—2 ccm 30%iger Natronlauge und 50 ccm Wasser zur Lösnug gebracht und 150 ccm gesättigte Kochsalzlösung zu-

gesetzt. In die Naphtollösung wurde unter flottem Rühren die Diazolösung, ohne Rücksicht darauf ob sich der Diazokörper kristallinisch abgeschieden hatte, in dünnem Strahle einfliessen gelassen und das Rühren solange fortgesetzt, bis durch Tüpfeln im Auslauf auf Filtrierpapier mit H-Säure keine Diazoverbindung in der Reaktionsflüssigkeit mehr festgestellt wurde. Nun wurde ebenfalls auf 50—60° erwärmt und der Farbstoff nach dem Erkalten und Absitzen abgesaugt, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und bei Wasserbadtemperatur getrocknet.

Farbstoffe.

Mit der neuen β-**Naphtol-3-sulfosäure** und der neuen β-**Naphtylamin-3-sulfosäure** wurden nachstehende Farbstoffe hergestellt und deren farbtechnische Eigenschaften nach allgemein üblichen Methoden geprüft.

1. β-**Naphtol-3-sulfosäure** gekuppelt mit **Anilin**
2. β-**Naphtol-3-sulfosäure** gekuppelt mit **Xylidin**
3. β-**Naphtol-3-sulfosäure** gekuppelt mit **Anthranilsäure**
4. β-**Naphtol-3-sulfosäure** gekuppelt mit **Anthranilsäure,** Färbung mit Kaliumbichromat chromiert.
5. β-**Naphtol-3-sulfosäure** gekuppelt mit **p-Nitranilin**
6. β-**Naphtylamin-3-sulfosäure** gekuppelt mit β-**Naphtol**

Ausfärbung der Farbstoffe auf Wolle.

Zur Herstellung des Färbebades wurden in ca. 800 ccm Wasser 2—3% Farbstoff [1]) gelöst und der Lösung 10% krist. Glaubersalz [2]) und 4% Schwefelsäure [3]) zugesetzt. In dieses auf 60—70° vorgewärmte Farbbad wurden 10 g Wollstoff gegeben und das Ganze langsam zum Kochen erhitzt und eine Stunde kochend gefärbt. Dann wurde der Wollstoff mit Wasser gespült und getrocknet.

[1]) d. h. 2—3 g. Farbstoff auf je 100 g Wolle.
[2]) d. h. 10 g krist. Glaubersalz auf je 100 g Wolle.
[3]) d h. 4 g Schwefelsäure auf je 100 g Wolle.

Nach dem Färben wurde durch Einlegen von weiteren 5 g Wollstoff in das Färbebad und einhalbstündiges Kochen festgestellt, wie weit das Färbebad beim Färben erschöpft worden war (sog. Nachstellung).

Die saure Ausfärbung wurde ausserdem mit 1,5% Kaliumbichromat [4]) eine Stunde lang gekocht, alsdann gespült und getrocknet (sog. Chromierung).

Ausfärbung der Farbstoffe auf Acetatseide. (Acetylcellulose).

Zur Bereitung des Färbebades wurden in ca. 1 Liter Wasser 2—3% Farbstoff [1]) gelöst und der Lösung 50% Ammoniumchlorid [2]) zugesetzt. In dieses auf 70–75° erwärmte Farbbad wurden 15 g Acetatsseide gegeben und das Ganze bei einer Temperatur von 70–75° 50 Minuten gefärbt. Dann wurde das Seidengarn mit Wasser gespült und getrocknet.

Echtheitsprüfungen.

Die auf Wolle ausgeführten Farbstoffe wurden folgenden Echtheitsproben unterworfen:

I. Alkaliproben.

a) **Ammoniakprobe.**
Drei Minuten langes Einlegen der Färbung in 25% ige Ammoniaklösung. Ausdrücken und Trocknenlassen, ohne zu spülen.

b) **Sodaprobe.**
Drei Minuten langes Einlegen der Färbung in Sodalösung (1 : 10). Ausdrücken und Trocknenlassen, ohne zu spülen.

c) **Aetzkalkprobe.**
Betupfen der mit heissem Wasser angenetzten Färbung mit frisch gelöschtem Kalkbrei, Eintrocknenlassen an der Luft und Abbürsten nach 2 Stunden.

[1]) d. h. 1.5 g Kaliumbichromat auf je 100 g Wolle.
[2]) d. h. 2—3 g Farbstoff auf je 100 g Acetatseide.
[3]) d. h. 50 g Ammoniumchlorid auf je 100 g Acetatseide.

II. Leichte Wasch- und Walkproben.

a) **Waschprobe bei 60°.**
Die mit Woll- und Baumwollfäden versehene Färbung wurde eine Viertelstunde bei 60° behandelt. (4 g Seife und 1 g Soda im Liter destillierten Wasser.

b) **Wasser-Einlegprobe.**
Die mit Woll- und Baumwollfäden versehene Färbung wurde mit Ammoniak (1 : 1000) entsäuert, gespült und in kochend heisses Wasser eingelegt, und über Nacht (12 Stunden) langsam erkaltend stehen gelassen.

III. Scharfe Proben.

a) **Waschprobe (mit Seife und Soda bei 100°).**
Die mit Woll- und Baumwollfäden versehene Färbung wurde eine Viertelstunde in sodahaltiger Seifenlösung (4 g Seife und 1 g Soda im Liter dest. Wasser) gekocht, gespült und getrocknet.

b) Walkprobe (Seife-Soda-Walke).
Die mit Woll- und Baumwollfäden versehene Färbung wurde bei einer Temperatur von 35—40° 6 Stunden in eine Sodaseifenlösung (25 g Seife und 25 g Soda im Liter destill. Wasser) eingelegt und alle halbe Stunde dreimal ausgedrückt; zum Schlusse wurde noch 20 mal mit der Hand gerieben.

c) Pottingprobe (Wassereinlegprobe).
Die Färbung wurde durch starkes Spülen in destilliertem Wasser entsäuert, dann zusammen mit weissen Woll- und Baumwollfäden eine Stunde in der 100 fachen Wasser (auf Gesamtmaterial berechnet) gekocht und zum Schluss getrocknet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dr. E. Hoffa in der von ihm geleiteten Abteilung eines der wissenschaftlichen Laboratorien der Höchster Farbwerke von mir selbständig ausgeführt.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Gadamer,

Direktor des pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg, wurde fortlaufend über den Gang der Arbeit durch mündliche Besprechungen und schriftliche Berichte unterrichtet. Für sein allzeit wohlwollendes Interesse und seine wertvollen Ratschläge sage ich ihm meinen besten Dank.

Dank schulde ich den Herren: Geheimrat Dr. Haeuser, Prof. Dr. Duden und Dr. Wagner, vom Vorstand der Farbwerke, sowie Dr. Meixner, die mir in entgegenkommender Weise die Ausführung der Arbeit in den Räumen und mit den Mitteln des Werkes ermöglicht haben.

Ebenso möchte ich Herrn Dr. Hoffa auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 9. März 1882 wurde ich, Wilhelm Hanke, als Sohn des Architekten Adolf Hanke zu Lage in Lippe geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule meiner Vaterstadt, hierauf das Gymnasium in Detmold. Nach Verlassen desselben widmete ich mich dem Apothekerberufe und bezog, nachdem ich die vorgeschriebene praktische Tätigkeit abgeschlossen, die Universität Marburg, wo ich im Januar 1907 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte. Nach mehrjähriger praktischer Tätigkeit in der Schweiz und in Deutschland erhielt ich 1912 die Approbation als Apotheker. Ich war dann fünf Jahre Apothekenbesitzer und trat 1918 in die Firma Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. ein, in der ich heute noch tätig bin. Das Examen rigorosum bestand ich am 19. Mai 1926.

Druck von Franz Jos. Henrich G. m. b. H., Schwanheim a. M.